

© EPODOC / EPO

PN - RU2026890 C 19950120
 PD - 1995-01-20
 PR - SU19914942704 19910422
 OPD - 1991-04-22
 TI - METHOD OF WEAR-RESISTANT COATING FORMING
 IN - MALYSHEV VLADIMIR NIKOLAEVICH (BY) MALYSHEVA NATALYA VASILEVNA (BY) BOGDANOV ANDREJ KONSTANTINOVIC (BY)
 PA - MALYSHEV VLADIMIR NIKOLAEVICH (BY)
 IC - C25D11/02

© WPI / DERWENT

TI - Prepn. of wear resistant coating(s) on (non-)ferrous metals - comprises undercoating article with low melting alloy, followed by deposition of aluminium alloy and micro:arc oxidn. in alkaline electrolyte
 PR - SU19914942704 19910422
 PN - RU2026890 C1 19950120 DW199533 C25D11/02 004pp
 PA - (MALY-I) MALYSHEV V N
 IC - C25D11/02
 IN - BOGDANOV A K; MALYSHEV V N; MALYSHEVA N V
 AB - RU2026890 Wear resistant coatings are obtd. by first undercoating an article with a low melting mixt. contg. (wt.%): Cu 1-7, Al 2-7, Ni 0.5-1.5, B 0.05-0.1 and balance Zn, and then undercoating with an Al alloy contg., e.g., (wt.%): Cu 3.8-4.9, Mg 1.2-1.8, Mn 0.3-0.9 and balance Al. The undercoat forms solid solns. with both the support and the top layer. Subsequent microarc oxidn. to the depth of 2/3 of the thickness of the top layer in the alkaline electrolyte, completes the process.
 - USE - Used in mechanical engineering.
 - ADVANTAGE - Wear resistance of the coating is increased by 2-2.5 times.
 - (Dwg.0/0)
 OPD - 1991-04-22
 AN - 1995-253372 [33]

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 026 890⁽¹³⁾ C1
(51) МПК⁶ C 25 D 11/02

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 4942704/26, 22.04.1991

(46) Дата публикации: 20.01.1995

(56) Ссылки: 1. Авторское свидетельство СССР N 1200591, кл. C 25D 11/02, 1982. 2. Авторское свидетельство СССР N 1469915, кл. C 25D 11/02, 1987. 3. Авторское свидетельство СССР N 1519269, кл. C 25D 11/02, 1987.

(71) Заявитель:

Малышев Владимир Николаевич[ВУ],
Малышева Наталья Васильевна[ВУ],
Богданов Андрей Константинович[ВУ]

(72) Изобретатель: Малышев Владимир
Николаевич[ВУ],

Малышева Наталья Васильевна[ВУ], Богданов
Андрей Константинович[ВУ]

(73) Патентообладатель:

Малышев Владимир Николаевич (ВУ)

(54) СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

(57) Реферат:

Использование: получение на поверхности черных и цветных металлов износостойких прочносцепленных с основой покрытий. Сущность изобретения: способ формирования износостойких покрытий включает нанесение на основу подслоя из легкоплавкого сплава, затем алюминийсодержащей композиции и последующее микродуговое оксидирование в

щелочном электролите. Легкоплавкий сплав, образующий с металлом основы и алюминийсодержащей композицией твердые растворы, содержит, мас. % : медь 1 - 7; алюминий 2 - 7; никель 0,5 - 1,5; бор 0,05 - 0,1 и цинк - остальное. Микродуговое оксидирование проводят на 2/3 толщины слоя алюминийсодержащей композиции. 2 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 026 890 C1

RU 2 026 890 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 026 890** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 25 D 11/02**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4942704/26, 22.04.1991

(46) Date of publication: 20.01.1995

(71) Applicant:
Malyshev Vladimir Nikolaevich[BY],
Malysheva Natal'ja Vasil'evna[BY],
Bogdanov Andrej Konstantinovich[BY]

(72) Inventor: Malyshev Vladimir Nikolaevich[BY],
Malysheva Natal'ja Vasil'evna[BY], Bogdanov
Andrej Konstantinovich[BY]

(73) Proprietor:
Malyshev Vladimir Nikolaevich (BY)

(54) **METHOD OF WEAR-RESISTANT COATING FORMING**

(57) Abstract:

FIELD: wear-resistant coating preparing.
SUBSTANCE: method involves applying of
sublayer made of low-melting alloy on the
basis, then - aluminium-containing
composition and the following microarch
oxide coating in alkaline electrolyte.
Low-melting alloy forming with base metal

and aluminium-containing composition the
solid solutions has, wt.-%: copper 1-7;
aluminium 2-7; nickel 0.5-1.5; boron
0.05-0.1, and zinc - the rest. Microarch
oxide coating is carried out for 2/3
aluminium-containing composition layer
thickness. EFFECT: improved method of
coating forming. 3 cl, 1 tbl

RU 2 026 890 C1

RU 2 026 890 C1

Изобретение относится к получению на поверхности черных и цветных металлов износостойких прочносцепленных с основой покрытий методом микродугового оксидирования и может быть использовано в различных отраслях машиностроения для защиты деталей от износа.

Известен способ нанесения покрытий на металлы и сплавы в режиме микродугового оксидирования в щелочном электролите при наложении положительных и отрицательных импульсов напряжения с частотой 50 Гц при отношении амплитудных значений катодного и анодного токов 0,5-0,95 [1].

Данный способ обеспечивает высокую износостойкость покрытий преимущественно на вентильных металлах /Al, Ti, Ta, Nb/ и неудовлетворительную на черных металлах и сплавах. Кроме того, отношение $I_k/I_a=0,5-0,95$ не позволяет получать покрытия более 100-150 мкм по толщине.

Известен также способ микродугового анодирования в щелочном электролите с добавкой мелкодисперсного порошка тугоплавких окислов на асимметричном токе с частотой 50 Гц при отношении плотностей токов в катодном и анодном импульсах 1,1-1,3 [2].

Данный способ помимо повышения термостойкости, позволяет увеличить и толщину формируемого покрытия до 300 мкм, однако не обеспечивает качественного и износостойкого покрытия на черных металлах и сплавах.

Наиболее близким по технической сущности к изобретению является способ получения износостойких покрытий, включающий микродуговое анодирование асимметричным током в щелочном электролите, в котором предварительно на анодируемую поверхность наносят алюминийсодержащую композицию с содержанием 3-10 мас.% закиси меди [3].

Данный способ позволяет проводить микродуговое оксидирование любого металла и получать износостойкое покрытие на черных и цветных металлах. Однако, как показали исследования, износостойкость и долговечность этих покрытий лимитируется прочностью сцепления алюминийсодержащей композиции к основному металлу. Причем за счет образования прослоек хрупких интерметаллидных фаз Fe_2Al_5 , $FeAl_3$ на границе раздела данные покрытия не выдерживают больших сдвиговых напряжений, имеющих место при трении скольжения, и отслаиваются.

Кроме того, при микродуговом оксидировании алюминийсодержащей композиции на всю ее толщину микродуговые разряды начинают разрушать сформированное покрытие из-за включения в микродуговой процесс элементов основы (преимущественно Fe с образованием хрупких окислов Fe_2O_3 , Fe_3O_4), также ухудшающих адгезию.

Целью изобретения является повышение износостойкости за счет увеличения прочности сцепления алюминийсодержащей композиции с основой, а также исключение разрушения микродуговыми разрядами формируемого покрытия.

Указанная цель достигается тем, что в способе формирования износостойких покрытий, включающем микродуговое

оксидирование предварительно нанесенной на поверхность основы алюминийсодержащей композиции, на основу сначала наносят подслоя из легкоплавкого сплава, образующего с металлом основы и алюминийсодержащей композиции твердые растворы.

В качестве легкоплавкого сплава используют сплав системы Zn-Cu-Al-Ni-B при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: Медь 1-7 Алюминий 2-7 Никель 0,5-1,5 Бор 0,05-0,1 Цинк Остальное

Микродуговое оксидирование проводят на 2/3 толщины слоя алюминийсодержащей композиции.

Нанесение легкоплавкого подслоя на поверхность основы перед нанесением алюминийсодержащей композиции обеспечивает оптимальные упруго-пластические и прочностные свойства переходной зоны за счет уменьшения или полного исключения из нее хрупких интерметаллидных прослоек (например, Fe_2Al_5 , $FeAl_3$ и др. в случае использования в качестве основы стали). Для этого материал подслоя должен обладать способностью образовывать с материалом основы и наносимой алюминийсодержащей композицией ограниченные и неограниченные твердые растворы, т. е. не образовывать с ними химических соединений. Либо вступать в химическое взаимодействие с материалом основы и алюминийсодержащей композиции, но с образованием весьма тонких (барьерных) прослоев интерметаллидов, не влияющих заметно на механические свойства соединения и препятствующие химическому взаимодействию (росту интерметаллидов) с основой и алюминийсодержащей композицией.

Это достигается использованием легкоплавкого сплава на основе цинка, легированного Cu, Al, Ni и B. Медь и алюминий являются элементами, имеющими наибольшее химическое сродство с цинком, образуя с ним эвтектику и широкую область твердых растворов. Никель вводится для улучшения растекаемости и смачиваемости, а также для повышения прочностных характеристик. Бор сообщает способность легкоплавкому сплаву к самофлюсованию.

Указанные пределы концентрации легирующих элементов обусловлены получением наиболее оптимальных свойств легкоплавкого подслоя. Выход за эти пределы вызывает снижение прочностных свойств из-за образования хрупких интерметаллидных прослоек. Дальнейшее нанесение слоя алюминийсодержащей композиции и микродуговое оксидирование его на глубину не более 2/3 толщины нанесенного слоя обеспечивает сохранение высоких прочностных характеристик переходной зоны между основой и сформированным покрытием, что обуславливает высокую износостойкость покрытия.

Изобретение может быть проиллюстрировано примерами, представленными в таблице.

Технологический процесс приготовления легкоплавкого сплава на основе цинка включает последовательное расплавление элементов в расплаве цинка. При этом могут быть использованы как печи ТВЧ (плавка производится в графитовых или алуновых

тиглях), так и печи сопротивления. Концентрацию элементов в сплаве определяли химическим анализом по известным методикам. Нанесение легкоплавкого подслоя на металлическую основу (в опытах использовали сталь 3) производили методом погружения из жидкометаллической фазы расплава при температуре 380-420°C. При этом использовали флюс состава 48% $ZnCl_2$ +24% HCl +16% ZiF . Толщина пленки подслоя колебалась в пределах 50-90 мкм.

После этого на поверхность изделия наносили способом газоплазменного напыления алюминийсодержащую композицию, имеющую состав, близкий к составу алюминиевого сплава Д16 (Al, 3,8-4,9%Cu, 1,2-1,8%Mg, 0,3-0,9%Mn). Толщина нанесенного слоя алюминийсодержащей композиции составляла 300 мкм.

Микродуговое оксидирование осуществляли в щелочном электролите в анодно-катодном режиме. Состав электролита 1 г/л KOH +8 г/л жидкое стекло, остальное - дистиллированная вода (до 1 л). Отношение плотностей катодного и анодного токов 1,1. Процесс заканчивали по достижении 1/3 толщины слоя алюминийсодержащей композиции (примеры 2 и 3) и всей толщины (примеры 1 и 6). При этом на поверхности (примеры 1 и 6) были отмечены пятна выхода элементов основы и частичное разрушение сформированного покрытия.

Прочностные характеристики переходной зоны (прочность сцепления $\sigma_{сц}$) оценивали методом отрыва конусного штифта по отношению силы отрыва к площади сцепления, которую подсчитывали под микроскопом. Относительную износостойкость определяли на установке,

воспроизводящей схему трения диск-палец путем трения об абразивный круг диаметром 300 мм из карбида кремния зеленого (зернистость $\approx 0,070$ мм). За эталон испытаний была принята сталь 45 (HRC 44), по отношению к которой оценивалась износостойкость испытуемых образцов.

Как следует из представленных данных, предварительное нанесение легкоплавкого подслоя позволяет существенно (более чем в 2 раза) повысить прочностные характеристики переходной зоны и, как следствие, повысить износостойкость сформированного методом микродугового оксидирования покрытия в 2-2,5 раза по сравнению с известным способом.

Формула изобретения:

1. СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ, включающий нанесение на основу алюминийсодержащей композиции и микродуговое оксидирование в щелочном электролите, отличающийся тем, что, с целью повышения износостойкости покрытия за счет увеличения прочности сцепления алюминийсодержащей композиции с основой, на основу предварительно наносят подслоя из легкоплавкого сплава, образующего с металлом основы и алюминийсодержащей композицией твердые растворы.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве легкоплавкого сплава используют сплав системы $Zn - Cu - Al - Ni - B$, содержащий, мас. %: медь 1 - 7; алюминий 2 - 7; никель 0,5 - 1,5; бор 0,05 - 0,1 и цинк - остальное.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что, с целью исключения разрушения микродуговыми разрядами формируемого покрытия, микродуговое оксидирование проводят на 2/3 толщины слоя алюминийсодержащей композиции.

Показатель	Примеры						Прото- тип
	1	2	3	4	5	6	
Содержание эле- ментов легкоплав- кого подслоя, мас. %:							
Медь	0,5	5,6	7,5	1,0	7,0		
Алюминий	1,2	6,8	8,1	2,0	7,0		
Никель	0,5	1,2	2,5				
Бор	0,05	0,08	0,3	0,5	1,5		

Продолжение таблицы

Показатель	Примеры					Прототип
	1	2	3	4	5	
Цинк	остальное	остальное	остальное	остальное	остальное	
Толщина подслоя, мкм	60	80	90	80	80	
Алюминийсодержа- щая композиция	Д16	Д16	Д16	Д16	Д16	Д16
Толщина слоя, мкм	300	300	300	300	300	300
Микродуговое окси- дирование в электро- лите 1 г/л KOH + 8 г/л Na ₂ SiO ₃ (жидкое стекло) + во- да до 1 л						
конечное анодное на- пряжение, В	700	650	650	650	650	710
конечное катодное напряжение, В	150	130	130	130	130	155
Плотность тока, А/дм ²						
анодного	10	10	10			
катодного	11	11	11	10	10	11
Толщина МДО – пленки	300	210	190	200	220	300
	Пятна на поверхно- сти					Частич- ное разру- шение покрытия
Прочность сцепле- ния, МПа	22	45	28	25	34	18
Относительная изно- состойкость	7,9	16,2	9,3	8,2	11,3	6,5

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)